



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 07 281 A 1**

②1 Aktenzeichen: 196 07 281.6
②2 Anmeldetag: 27. 2. 96
④3 Offenlegungstag: 28. 8. 97

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 J 11/12
C 08 J 3/20
C 08 J 3/24
C 08 J 5/02
C 08 L 17/00
C 08 L 21/00
// (C 08 L 23/12, 9:00,
9:02, 9:06)

DE 196 07 281 A 1

⑦1 Anmelder:
Michael, Hannes, Dr.-Ing., 09119 Chemnitz, DE;
Scholz, Henrik, Dipl.-Ing., 01129 Dresden, DE

⑦2 Erfinder:
gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zum werkstofflichen Recycling von Alt- und Abfallgummi durch dynamische Stabilisation von Gummimehl, Thermoplast und Vernetzungsmitteln zur Herstellung von TPE-ähnlichen Compounds

⑤7 Aufgabe der Erfindung ist es, mittels des Verfahrens des Schmelzemischens aus Alt- und Abfallgummimehl und Thermoplasten ein Compound zu erzeugen, das den Thermoplastischen Elastomeren oder den schlagzähen Thermoplasten ähnlich ist.
Das Verfahren beruht darauf, daß das Gemisch aus mindestens zwei an sich unverträglichen Mischungsbestandteilen, hier Gummimehl und Thermoplast, durch Schaffung entsprechender stofflicher, technologischer und konstruktiver Voraussetzung während des Schmelzprozesses in ein Compound mit TPE-ähnlichen oder schlagzähen Eigenschaften überführt wird.
Die Erfindung ist zur Herstellung von TPE-ähnlichen Compounds oder schlagzäh modifizierten Thermoplasten aus Alt- und Abfallgummimehl und Thermoplasten oder Thermoplastrecyclaten anwendbar.

DE 196 07 281 A 1

Beschreibung

Verfahren zum werkstofflichen Recycling von Alt- und Abfallgummi zur Herstellung von TPE-ähnlichen Compounds durch dynamische Stabilisation von Gemischen aus Gummimehl mit Thermoplast unter Zusatz von Vernetzungsmitteln.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von den Thermoplastischen Elastomeren (TPE) ähnlichen Compounds aus Alt- und Abfallgummi, die als Formmassen für technische Formteile einsetzbar sind. Diese Compounds können aufgrund ihrer sehr guten mechanisch-physikalischen Eigenschaften, besonders hinsichtlich ihres Widerstandes gegenüber Schlag- und Stoßbelastungen auch bei tiefen Temperaturen, für technische Formartikel verwendet werden und damit herkömmliche Misch-TPE aus reinem Kunststoff mit vernetzter oder unvernetzter reiner Elastomerphase ersetzen.

Typische Anwendungsbeispiele können sein: Halbzeuge oder Formteile wie Manschetten und Dichtungen sowie Stoßfänger und Verkleidungen im Kraft- und Schienenfahrzeugbau sowie Behälter und Kübel oder Abdeckungen im Straßen- und Rohrleitungsbau, hergestellt durch Spritzguß, Extrusion, Walzen, Kalandrieren oder Pressen.

Obwohl sich die technischen Mittel und Kenntnisse über die chemische Struktur der Kautschuke und des Gummis in den letzten Jahren ganz außerordentlich verbessert haben, ist bis heute das Problem der geforderten werkstofflichen Verwertung der nicht mehr gebrauchsfähigen Gummierzeugnisse, insbesondere der Reifen und der fertigungstechnisch bedingten Produktionsabfälle bei der Kautschukverarbeitung nicht zufriedenstellend gelöst.

Weltweit werden wirtschaftlich tragfähige Konzepte für die werkstoffliche Verwertung und Entsorgung von Alt- und Abfallgummi gesucht.

Eine wichtige Art der werkstofflichen Verwertung von Alt- und Abfallgummi ist das Zerkleinern bzw. Mahlen in Verbindung mit der Trennung der Gummimatrix von Verstärkungsmaterialien. Von den zur Verfügung stehenden Mahlverfahren wird aufgrund der sich ergebenden günstigen Oberflächenstrukturen des Gummimehlkorns das Warmvermahlungs- vor dem Kaltvermahlungsverfahren favorisiert.

Auf solche Art hergestelltes Gummimehl konnte bisher prinzipiell nur als inaktiver Füllstoff in verschiedenen Gemischen mit Kautschuk oder anderen Stoffen, z. B. Bitumen oder Baustoffen verwendet werden. Um die hinsichtlich der werkstofflichen Verwertung des Alt- und Abfallgummis geforderten Kriterien nach Erhalt der wertvollen, dem Gummi typischen Eigenschaften zu sichern, müssen also prinzipiell neue Wege bei der Verwendung des Gummimehls befunden werden.

Es ist bekannt, daß sich TPE zum einen durch Co- oder Propfpolymerisation (Schröder, H.E.; Kautschuk und Gummi, Kunststoffe 35 (1982) 8, S. 661—667) oder nach speziellen Verfahren als Gemische aus reinem Kautschuk und Thermoplasten herstellen lassen. Dies betrifft Mischungen mit Thermoplastischelastischem Verhalten, welche eine heterogene zweiphasige Struktur aufweisen. Diese Mischungen wurden bisher aus Polyolefinen mit verschiedenen Kautschuken hergestellt (Coran, A.Y.; Patel, R.; Zeitschrift Rubber Chemistry and Technology, 53—1981, S. 141—150 sowie EP 0 025 355). Diese zu den TPE gehörenden thermoplastischen Polyolefine (TPO) oder Polymerblends zeichnen sich durch besondere technisch interessante mechanisch-physikalische Eigenschaften aus. Es vereinen sich hierbei gummitypische Anwendungsmerkmale mit thermoplastischer Verarbeitbarkeit. Umfangreiche Ergebnisse liegen über experimentelle Untersuchungen zur Herstellung von TPE aus Naturkautschuk und reinem Polyäthylen hoher Dichte mit Dicumylperoxid als Vernetzer vor (Jentsch, J.; Quang, N.; Michael, H.; Zeitschrift "Plaste und Kautschuk", 37—1990, S. 157—160). Zur Herstellung dieser Compounds wurde das besondere Verfahren der dynamischen Stabilisation angewandt. Das mechanisch-physikalische Verhalten dieser Werkstoffgruppe wird durch plastisches Deformationsverhalten der meist teilkristallinen thermoplastischen Komponente und dem entropieelastischen Deformationsverhalten der elastomeren Komponente bestimmt. Besonderes Kennzeichen dieser Werkstoffgruppe ist außerdem, daß der Thermoplast als harte Komponente eine kontinuierliche Phase bildet, bei der jedoch die Kautschukkomponente vernetzt ist. Diese Compounds werden als Elastomerlegierungen oder Elastomeric Alloys (EA) bezeichnet.

Aus der Patentliteratur ist bekannt, daß sich auch Gummimehl in Thermoplaste einmischen läßt. Aus diesen Mischungen (Compounds) können z. B. flexible Bewässerungsrohre (US 4958770), Gleisübergangseinrichtungen (DE 40 11 599), Formkörper (DE 41 00 581), oder Formteile aus einer Mischung aus Gummimehl, Thermoplast sowie Zuschlagstoffen (G 94 14 260.2) hergestellt werden.

Die Formteile aus diesen Compounds zeichnen sich durch ein mäßiges mechanisch-physikalisches Eigenschaftsniveau aus und beschränken den Einsatz dieser Compounds eng auf einen bestimmten technischen Einsatzfall.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch einen beobachtungsabhängig gesteuerten Mischprozeß zwei an sich thermodynamisch unverträgliche hochpolymere Stoffe — nicht oder auch durch besondere Verfahren aktiviertes Alt- und Abfallgummimehl sowie ein Thermoplast, vorzugsweise ein Polyolefin — unter Zugabe von Vernetzungsmitteln im Mischprozeß im Innenmischer zu compoundieren und dabei gleichzeitig dynamisch zu stabilisieren.

Der Prozeß der dynamischen Stabilisation ist dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzung der Polymere durch die Dynamik des Mischprozesses erfolgt, die mit einer Änderung der Morphologie der Polymere einhergeht.

Nach dem Austragen des dynamisch stabilisierten Compounds und nachfolgender Abkühlung auf dem Walzwerk wird das Compound im Shredder oder in einem speziellen, dem Extruder nachgeschalteten, Werkzeug granuliert. Die spezifischen Verarbeitungseigenschaften des Compounds gewährleisten eine den herkömmlichen Prinzipien der Thermoplastverarbeitung entsprechende Formteilerstellung. Die Compoundrezeptur wird bestimmt vom prozentualen Verhältnis zwischen Gummimehl einer bestimmten Korngröße und dessen Oberflä-

chenaktivierung und dem Thermoplast sowie einer bestimmten Konzentration an Vernetzungsmitteln. Die Verteilung bzw. Einbindung des Gummimehles in die Thermoplastmatrix erfolgt unter der Einwirkung von Scherkräften. Für Grundsatzuntersuchungen eignet sich ein Innenmischer. Die Randbedingungen müssen kurze Mischzeiten und damit eine minimale thermisch-mechanische Beanspruchung der hochpolymeren Materialien garantieren.

Die im Patentanspruch 1 ausgeführten Merkmale lösen das Problem der schlechten mechanisch-physikalischen Eigenschaften durch die Nutzung des Verfahrensschrittes der dynamischen Stabilisation bei der Herstellung von Compounds aus Alt- und Abfallgummimehl, Thermoplast und Vernetzer.

Die durch die Erfindung erreichten Vorteile bestehen insbesondere in der deutlichen Erhöhung der Zugfestigkeit, Schlagfestigkeit und Kälteflexibilität der aus den dynamisch stabilisierten Compounds hergestellten Prüfkörper gegenüber den Prüfkörpern, die aus den durch einfaches Vermischen oben genannter Rezepturbestandteile hergestellten Compounds.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist im Patentanspruch 2 angegeben. Durch Einsatz sowohl schwefelhaltiger als auch peroxidischer Vernetzungsmittel bei der Herstellung der dynamisch stabilisierten Compounds wurden die an sich schon ausgezeichneten mechanisch-physikalischen Werte der daraus hergestellten Prüfkörper noch weiter verbessert.

Mit den Patentansprüchen 3 bis 7 erfolgt eine weitere Ausgestaltung der Erfindung. Die Ansprüche werden in Ausführungsbeispielen näher erläutert und präzisiert. Der Effekt und Zeitpunkt der dynamischen Stabilisierung läßt sich an Hand charakteristischer Verläufe der den Mischprozeß kennzeichnender Größen, z. B. Antriebsleistung, Compoundtemperatur und anderen Größen, nachweisen. Die exakte Einhaltung einer Mischtechnologie mit dynamischer Vernetzung bewirkt letztendlich die hervorragenden mechanisch-physikalischen Eigenschaften der Compounds, die sich durch eine hohe Zugfestigkeit, Schlagfestigkeit und eine dementsprechend gute Formstabilität auch bei hohen und tiefen Temperaturen (z. B. bei -20°C und $+110^{\circ}\text{C}$) ausdrückt. Ähnliche Effekte werden erzielt, wenn die Stabilisation während des Extrusions-, Intrusions-, Spritzguß-, Kalandrier-, Walz- oder Preßprozesses durch Energieeintrag erfolgt.

Durch den Einsatz eines Kompatibilisators kann der unvermeidliche Modulsprung, der an den Grenzflächen der beiden miteinander gemischten Polymere entsteht, herabgesetzt werden.

Das Preis-Leistungs-Verhältnis der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten dynamisch stabilisierten Compounds ist wesentlich günstiger als von auf dem Markt angebotenen vergleichbaren reinen TPE's oder schlagzähen Thermoplasten.

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

Beispiel 1

Als Mischungskomponenten werden Altreifenmehl auf SBR/NR-Basis mit einer Korngröße $< 0,5$ mm und ein Polypropylen in herkömmlicher Granulatform im Verhältnis 100/70 verwendet. Nach dem Mischen beider Komponenten oberhalb der Schmelztemperatur des Thermoplasts, dem nachfolgenden Abkühlen des aus dem Mischer ausgetragenen Compounds auf dem Walzwerk und dem Zerkleinern der ausgezogenen Felle durch Granulieren, wird das Compound durch Pressen, Extrudieren oder Spritzgießen zu Halbzeugen oder Formteilen weiterverarbeitet, wobei die Verarbeitungstemperatur des Compounds wiederum oberhalb der Schmelztemperatur des Thermoplasts liegt.

Das hergestellte Halbzeug oder Formteil muß durch Wärmeentzug in seiner Form stabilisiert werden.

Aus den durch Pressen mit einem Plattenwerkzeug und durch Extrudieren durch eine Breitschlitzdüse hergestellten etwa 2 mm dicken Platten werden nach DIN 53504 Normstäbe vom Typ S2 ausgeschnitten und auf Eindruckhärte (Shore D), Schlagzähigkeit (nach Charpy), Zugfestigkeit und Reißdehnung geprüft (siehe Tabelle 1).

Nach den selben Kriterien werden auch die durch Spritzguß hergestellte Schulterstäbe, die in ihre Abmessungen an den Normstab S2 angelehnt sind, geprüft.

Tabelle 1

	Spritzguß	Pressen	Extrusion
Shore D-Härte [° Shore]	50	52	48
Schlagfestigkeit [J/m ²]	23	35	35
Zugfestigkeit [MPa]	10	11	9
Reißdehnung [%]	31	22	20

Beispiel 2

Als Mischungskomponenten werden Altgummimehl mit einer Korngröße $< 0,5$ mm auf EPDM-Basis und ein Polypropylen in herkömmlicher Granulatform im Verhältnis 100/70 verwendet.

Die Verarbeitung und Prüfung erfolgt wie im Beispiel 1 beschrieben (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2

		Spritzguß	Pressen	Extrusion
5	Shore D-Härte [° Shore]	45	50	42
	Schlagfestigkeit [J/m ²]	37	38	35
	Zugfestigkeit [MPa]	9	10	8
10	Reißdehnung [%]	17	14	13

Beispiel 3

15 Als Mischungskomponenten werden Altreifenmehl auf SBR/NR-Basis mit einer Korngröße < 0,5 mm und ein Polypropylen in herkömmlicher Granulatform im Verhältnis 100/70 verwendet. Dazu wird Zinkoxid, Stearinsäure und Schwefel gegeben.

Nach dem Mischen beider Komponenten oberhalb der Schmelztemperatur des Thermoplasts, dem nachfolgenden Abkühlen des aus dem Mischer ausgetragenen Compounds auf dem Walzwerk und dem Zerkleinern der ausgezogenen Felle durch Granulieren wird das Compound durch Spritzgießen zu Halbzeugen oder Formteilen weiterverarbeitet, wobei die Verarbeitungstemperatur des Compounds oberhalb der Schmelztemperatur des Thermoplasts liegt. Das hergestellte Halbzeug oder Formteil muß durch Abkühlen in seiner Form stabilisiert werden.

25 Die durch Spritzguß hergestellten Schulterstäbe, die in ihren Abmessungen an den Normstab S2 angelehnt sind, werden auf Eindruckhärte (Shore D), Schlagzähigkeit (nach Charpy), Zugfestigkeit und Reißdehnung geprüft (siehe Tabelle 3). Ein Vergleich der Prüfwerte mit Beispiel 1 (Spritzguß, ohne Vernetzer) wird geführt.

Tabelle 3

			Beispiel 1
30	Shore D-Härte [° Shore]	47	45
	Schlagfestigkeit [J/m ²]	40	37
35	Zugfestigkeit [MPa]	11	9
	Reißdehnung [%]	22	17

Beispiel 4

40 Als Mischungskomponenten werden Altgummimehl auf EPDM-Basis mit einer Korngröße < 0,5 mm und ein Polypropylen in herkömmlicher Granulatform im Verhältnis 100/70 sowie ein Zinkoxid-Stearinsäure-Schwefel-System verwendet.

45 Die Verarbeitung und Prüfung erfolgt wie in Beispiel 3 beschrieben (siehe Tabelle 4). Ein Vergleich der Prüfwerte mit Beispiel 2 (Spritzguß, ohne Vernetzer) wird geführt.

Tabelle 4

			Beispiel 2
50	Shore D-Härte [° Shore]	54	50
	Schlagfestigkeit [J/m ²]	26	23
55	Zugfestigkeit [MPa]	15	10
	Reißdehnung [%]	38	31

Beispiel 5

60 Als Mischungskomponenten werden Altreifenmehl auf SBR/NR-Basis mit einer Korngröße < 0,5 mm und ein Polypropylen in herkömmlicher Granulatform im Verhältnis 100/70 sowie ein Zinkoxid-Stearinsäure-Schwefel-System verwendet.

65 Dazu wird ein peroxidisches Vernetzungsmittel gegeben (z. B. DCP). Die Prüfwerte werden mit denen aus Beispiel 3 verglichen. Die Verarbeitung und Prüfung erfolgt wie in Beispiel 3 beschrieben (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5

		Beispiel 3	
Shore D-Härte	[° Shore]	52	47
Schlagfestigkeit	[J/m ²]	44	40
Zugfestigkeit	[MPa]	16	11
Reißdehnung	[%]	19	22

Beispiel 6

als Mischungskomponenten werden Altreifenmehl auf SBR/NR-Basis mit einer Korngröße < 0,5 mm und ein Polypropylen in herkömmlicher Granulatform im Verhältnis 100/70 sowie ein Zinkoxid-Stearinsäure-Schwefel-System verwendet. 15

Dazu wird ein guanidinischer Beschleuniger (z. B. DBG) gegeben. Die Prüfwerte werden mit denen aus Beispiel 3 verglichen. Die Verarbeitung und Prüfung erfolgt wie in Beispiel 3 beschrieben (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6

		Beispiel 3	
Shore D-Härte	[° Shore]	49	47
Schlagfestigkeit	[J/m ²]	33	40
Zugfestigkeit	[MPa]	12	11
Reißdehnung	[%]	23	22

Beispiel 7

Als Mischungskomponenten werden Altreifenmehl auf SBR/NR-Basis mit einer Korngröße < 0,5 mm und ein Polypropylen in herkömmlicher Granulatform im Verhältnis 100/70 sowie ein Zinkoxid-Stearinsäure-Schwefel-System verwendet. 35

Dazu wird ein Thiurambeschleuniger (z. B. TMTD) gegeben. Die Prüfwerte werden mit denen aus Beispiel 3 verglichen.

Die Verarbeitung und Prüfung erfolgt wie in Beispiel 3 beschrieben (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7

		Beispiel 3	
Shore D-Härte	[° Shore]	51	47
Schlagfestigkeit	[J/m ²]	14	40
Zugfestigkeit	[MPa]	11	11
Reißdehnung	[%]	12	22

Beispiel 8

Als Mischungskomponenten werden Altreifenmehl auf SBR/NR-Basis mit einer Korngröße < 0,5 mm und ein Polypropylen in herkömmlicher Granulatform im Verhältnis 100/70 sowie ein Zinkoxid-Stearinsäure-Schwefel-System verwendet. 55

Dabei wird das Altreifenmehl in einer mechanisch aktivierten Variante zugegeben. Die Prüfwerte werden mit denen aus Beispiel 3 verglichen.

Die Verarbeitung und Prüfung erfolgt wie in Beispiel 3 beschrieben (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8

			Beispiel 3
5	Shore D-Härte [° Shore]	47	47
	Schlagfestigkeit [J/m ²]	32	40
	Zugfestigkeit [MPa]	12	11
10	Reißdehnung [%]	23	22

Beispiel 9

- 15 Als Mischungskomponenten werden Altgummimehl auf EPDM-Basis mit einer Korngröße < 0,5 mm und ein Polypropylen in herkömmlicher Granulatform im Verhältnis 100/70 sowie ein Zinkoxid-Stearinsäure-Schwefel-System verwendet.
 Dabei wird ein peroxidisches Vernetzungsmittel (DCP) zugegeben. Die Prüfwerte werden mit denen aus Beispiel 4 verglichen.
 20 Die Verarbeitung und Prüfung erfolgt wie in Beispiel 3 beschrieben (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9

			Beispiel 4
25	Shore D-Härte [° Shore]	53	54
	Schlagfestigkeit [J/m ²]	47	26
	Zugfestigkeit [MPa]	16	15
30	Reißdehnung [%]	33	38

Beispiel 10

- 35 Als Mischungskomponenten werden Altgummimehl auf EPDM-Basis mit einer Korngröße < 0,5 mm und ein Polypropylen in herkömmlicher Granulatform im Verhältnis 100/70 sowie ein Zinkoxid-Stearinsäure- und ein Resol-Zinnchlorid-System verwendet. Dabei fungiert das Resol als Vulkanisationsharz.
 Die Prüfwerte werden mit denen aus Beispiel 4 verglichen. Die Verarbeitung und Prüfung erfolgt wie in
 40 Beispiel 3 beschrieben (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10

45	Shore D-Härte [° Shore]	51	54
	Schlagfestigkeit [J/m ²]	73	26
	Zugfestigkeit [MPa]	10	15
50	Reißdehnung [%]	40	38

Patentansprüche

- 55 1. Verfahren zum werkstofflichen Recycling von Alt- und Abfallgummi mit dem Ziel der Herstellung eines den Thermoplastischen Elastomeren ähnlichen Compounds, dadurch gekennzeichnet, daß Alt- und Abfallgummimehl mit Thermoplasten und einem oder mehreren Vernetzungsmitteln in unterschiedlichen Masseverhältnissen im Prozeß des Schmelzemischens, der durch das Aufschmelzen der Thermoplastkomponente
 60 und nachfolgender dynamischer Stabilisation der Elastomer- und/oder der Thermoplastkomponente beschrieben ist, zu Compounds mit TPE-ähnlichen Eigenschaften verarbeitet wird.
 2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß insbesondere Schwefel, schwefelhaltige, schwefelspendende und/oder peroxidische Vernetzungsmittel vor oder während des Schmelzemischprozesses zugegeben werden können.
 65 3. Verfahren nach Patentanspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das durch verschiedene Mahlverfahren hergestellte Alt- und Abfallgummimehl mit verschiedenen Korngrößen, vorzugsweise < 0,5 mm, unbehandelt oder mit mechanischen und/oder chemischen und/oder chemisch-physikalischen Methoden aktiviert als Rezepturkomponente eingesetzt werden kann.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß vor oder während des Schmelz-
mischprozesses Additive wie z. B. Füllstoffe, Weichmacher, Harze u. a. in unterschiedlichen Masseverhält-
nissen zugegeben werden können.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Thermoplastkomponente auch
als Thermoplastrecyclat eingesetzt werden kann. 5

6. Verfahren nach Patentanspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß vor oder während des Schmelz-
mischprozesses bestimmte Stoffe, die als Compatibilizer wirken, zugegeben werden können.

7. Verfahren nach Patentanspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß vor oder während des Schmelz-
mischprozesses dem sich bildenden Gummimehl-Thermoplast-Vernetzer-Compound Kautschukmischun-
gen und/oder Kautschuk in unterschiedlichen Masseverhältnissen zugesetzt werden können. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -